Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004598

International filing date:

16 March 2005 (16.03.2005)

Document type:

Certified copy of priority document

Document details:

Country/Office: JP

Number:

2004-099121

Filing date:

30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 3月30日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-099121

バリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

JP2004-099121

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

出 願 人

株式会社カネカ

Applicant(s):

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 4月13日





【書類名】 特許願 【整理番号】 B040179 【提出日】 平成16年 3月30日 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 CO8L 27/06 C08F 14/06 COSF 2/16 【発明者】 兵庫県神戸市西区井吹台東町6-8-25 【住所乂は居所】 【氏名】 野口 貴三郎 【発明者】 兵庫県神戸市北区鹿の子台北町5-16-4 【住所又は居所】 【氏名】 河内 俊人 【発明者】 兵庫県高砂市西畑1-13-2-105 【住所又は居所】 【八名】 桑畑 光良 【特許出願人】 【識別番号】 0 0-0 0 0 0-9 4 1 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社 【代表者】 武田 正利 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 005027 21,000円 【納付金額】 【提出物件の目録】 特許請求の範囲 【物件名】 【物件名】 明細書 1 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

塩化ビニル系モノマーと、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂を、塩化ビニル系樹脂に添加することを特徴とする、射出成形品用塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項2】

塩化ビニル系樹脂100重量部を基準として、塩化ビニル系共重合樹脂中の二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の含量が、0.1重量部以上1重量部以下であることを特徴とする、請求項1に記載の射出成形品用塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項3】

塩化ビニル系共重合樹脂全体に占める、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の分率が、5重量%以上50重量%以下であることを特徴とする、請求項1~2のいずれかに記載の射出成形品用塩化ビニル系樹脂組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】射出成形品用塩化ビニル系樹脂組成物

【技術分野】

[0001]

本発明は、射出成形品用塩化ビニル系樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、射出成形品用途に通常使用される範囲の平均重合度または平均分子量を有する塩化ビニル系樹脂を用いて射出成形する際において、強度物性の低下かなく成形加工時の流動性に優れた射出成形品を得るために有用な塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【背景技術】

[0002]

塩化ビニル樹脂は種々の成形品に汎用されているが、特に継手、バルブ製品等の射出成形品用途においては、充分に満足し得る程度の流動性、強度物性が発現しにくいというを点がある。この塩化ビニル樹脂の成形加工時の流動性や二次加工性を向上させることを配ける方法(特許文献1)が提案されている。しかしこの方法では、カレンダー成形加工時には流動性が良好でエアーマークに優れた成形品を得ることができるものの、射出成形品に対してはその効果は不明瞭であった。また、流動性改善のために可塑剤を添加する方法もよく知られているが、この方法では強度物性の低下を招く。さらに、強度物性のつとしての耐衝撃性向上のために、例えば塩化ビニル系樹脂にメタクリル酸メチループタンエンースチレン共重合体(以下MBS樹脂と略す)または塩素化ポリエチレン(以下MBS樹脂と略す)または塩素化ポリエチレン(以下CPEと略す)を耐衝撃強化剤として添加する方法(特許文献2)が開示されている。しかずら塩化ビニル樹脂にこれら強化剤を配合する場合、成形加工時の流動性は改善されず、製造条件面での問題も生じていた。

【特許文献1】特公昭53-2898号公報

【特許文献2】特開平9-278964号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0003]

本発明は、多種多量の添加剤を配合することなく、成形加工時の流動性が良好で且つ強度物性の低下がない、射出成形品用塩化ビニル系樹脂組成物を提供することを目的とする

【課題を解決するための手段】

[0004]

本発明者らは鋭意研究の結果、塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂を塩化ビニル系樹脂に添加することにより、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、

- (1)塩化ビニル系モノマーと、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる 重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂を、塩 化ビニル系樹脂に添加することを特徴とする、射出成形品用塩化ビニル系樹脂組成物(請 求項1)、
- (2) 塩化ビニル系樹脂100重量部を基準として、塩化ビニル系共重合樹脂中の二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の含量が、0.1重量部以上1重量部以下であることを特徴とする、請求項1に記載の射出成形品用塩化ビニル系樹脂組成物(請求項2)、
- (3)塩化ビニル系共重合樹脂全体に占める、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の分率が、5重量%以上50重量%以下であることを特徴とする、請求項1~2のいずれかに記載の射出成形品用塩化ビニル系樹脂組成物(請求項3)、

に関する。

【発明の効果】

[0005]

本発明の射出成形品用塩化ビニル系樹脂組成物によれば、成形加工時の流動性が良好で且つ強度物性の低下がない、継手やバルブ製品等の射出塩化ビニル系樹脂成形品が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0006]

本発明の射出成形品用塩化ビニル系樹脂組成物は、塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂を、塩化ビニル系樹脂に添加することを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物であり、特に射出成形用に好適な塩化ビニル系樹脂組成物である。本発明における、塩化ビニル系樹脂を用いる射出成形加工法とは、樹脂組成物等をスクリューを用いて加熱シリンダー内へ送り込み、シリンダーの熱とスクリューによる剪断によって該組成物等を加熱溶融して流動化させ、該溶融樹脂組成物等を金型内に射出注入し、方丁SK7367-2に従って測定したK値が55~61の範囲の平均重合度を有することが好適である。また平均粒径としては特に限定されないが、通常50~300μmの範囲である。

[0007]

ここで、「塩化ビニル系共重合樹脂を塩化ビニル系樹脂に添加する」とは、両樹脂を各々重合したのち混ぜ合わせることを指し、その方法としては、本発明の効果を奏する範囲であれば特に制約はなく、重合後のラテックス状および/またはスラリー状のものを混ぜ合わせる方法、ラテックスおよび/またはスラリーを乾燥して得られた粉粒体を混ぜ合わせる方法、ラテックス状またはスラリー状のものと粉粒体とを混ぜ合わせる方法、等が挙げられる。

[0008]

本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成する塩化ビニル系モノマーとしては特に限定はなく、例えば塩化ビニルモノマー、塩化ビニリデンモノマー、酢酸ビニルモノマーまたはこれらの混合物、または、この他にこれらと共重合可能で、好ましくは重合後の重合体主鎖に反応性官能基を有しないモノマー、例えばエチレン、プロビレンなどのαーオレフィン類から選ばれる1種または2種以上の混合物を使用しても良い。2種以上の混合物を使用する場合は、塩化ビニル系モノマー全体に占める塩化ビニルモノマーの含有率を50重量%以上、特に70重量%以上とすることが好ましい。中でも得られる共重合樹脂の物性等から、塩化ビニルモノマーを使用することがさらに好ましい。

[0009]

一般にマクロモノマーとは、重合体の末端に反応性の官能基を有するオリゴマー分子である。本発明で使用される二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーは、反応性官能基として、アリル基、ビニルシリル基、ビニルエーテル基、ジシクロペンタジエニル基、下記一般式(1)から選ばれる重合性の炭素一炭素二重結合を有する基を、少なくとも1分子あたり1個、分子末端に有する、ラジカル重合によって製造されたものである。

特に、塩化ビニル系モノマーとの反応性が良好なことから、重合性の炭素ー炭素^一重結合を有する基が、ト記一般式(1):

で表される基が好ましい。

[0010]

式中、Rの具体例としては特に限定されず、例えば、-H、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (n は $2\sim 1$ 9 の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、-CNの中

から選ばれる基が好ましく、さらに好ましくは一日、一CH3である。

[0011]

本発明で使用されるマクロモノマーの主鎖である、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体は、ラジカル重合によって製造される。ラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを使用して、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

[0012]

「一般的なラジカル重合法」は、特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使用する必要がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く、粘度の低い重合体は得にくい。

[0013]

「制御ラジカル重合法」は、さらに、特定の官能基を有する連鎖移動剤を使用して重合を行うことにより末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体が得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

[0014]

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対して特定の官能基を有する連鎖移動剤を必要とする。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分析が広く、粘度の低い重合体は得にくい。

[0015]

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、本件出願人自身の発明に係る国際公開WO99/65963号公報に記載されるように、重合速度が大きく、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い、例えば、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比(Mw/Mn)が1.1~1.5程度の重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

[0016]

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、本発明において、上記の如き特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましい重合法である。

$[0\ 0\ 1\ 7\]$

「リピングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」(Atom Transfer Radical Polymerization:ATRP)は、上記の「リピングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J.Am.Chem.Soc.)1995年、117巻、5614頁等が挙げられる。

$[0\ 0\ 1\ 8]$

本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成するマクロモノマーの製法として、 これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、通常、制御ラジカル重合法が利 用され、さらに制御の容易さなどからリビングラジカル重合法が好ましく用いられ、特に 原子移動ラジカル重合法が最も好ましい。

[0019]

また本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成するマクロモノマーの主鎖が有 する、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体としては特に制約は なく、該重合体を構成する二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーとしては、各種 ・のものを使用することができる。例之は(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル 、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸 イソプロピル、(メタ)アクリル酸ーnープチル、(メタ)アクリル酸イソプチル、(メ タ)アクリル酸ーtertーブチル、(メタ)アクリル酸ーnーペンチル、(メタ)アク リル酸ーn-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ーn-ヘプチル、(メタ)アクリル酸ーn-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシ ル、 (メタ) アクリル酸ノニル、 (メタ) アクリル酸デシル、 (メタ) アクリル酸ドデシ ル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸べ ンジル、 (メタ) アクリル酸ー2ーメトキシエチル、 (メタ) アクリル酸ー3ーメトキシ ブチル、(メタ)アクリル酸―2―ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸―2―ヒドロ キシプロビル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸 2 - アミノエチル、γ - (メタクリロイルオキシプロピル) トリメトキシシ ラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオ ロメチルメチル、 (メタ) アクリル酸 2 ―トリフルオロメチルエチル、 (メタ) アクリル 酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルー2-パ ーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリ ル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)ア クリル酸2一パーフルオロメチルー2一パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸 2ーパーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2ーパーフルオロデシルエチル、 (メタ) アクリル酸2ーパーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノ マー;スチレン、ビニルトルエン、αーメチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスル ホン酸およびその塩等のスチレン系モノマー;パーフルオロエチレン、パーフルオロプロ ビレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー;ビニルトリメトキシシラン、 ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニルモノマー;無水マレイン酸、マレイン酸 、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル;フマル酸、フマル酸の モノアルキルエステルおよびジアルキルエステル;マレイミド、メチルマレイミド、エチ ルマレイミド、プロビルマレイミド、プチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチル マレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロ ヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー;アクリロニトリル、メタクリロニトリル 等のニトリル基含有ビニル系モノマー;アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基 含有ビニル系モノマー;酢酸ピニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ピニル、安息香酸 ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類;エチレン、プロピレン等のアルケン類;プ タジエン、イソプレン等の共役ジエン類;塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる 。これらは単独で使用しても良いし、2種以上を共重合させても構わない。中でも生成物 の物性等から、スチレン系モノマーあるいは(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。 より好ましくはアクリル酸エステルモノマーあるいはメタクリル酸エステルモノマーであ り、さらに好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、最も好ましくはアクリル酸プ チルである。本発明においてはこれらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させた ものを用いても良く、その際はこれらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれて いることが好ましい。ここで、例えば「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸あるいは

[0020]

メタクリル酸を意味するものである。

本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成するマクロモノマーは、これら二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有し、さらに反応性官能基を、少なくとも1分子あたり1個、分子末端に有することを特徴としている。

[0021]

さらに、本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成する、塩化ビニル系モノマーと共重合可能なマクロモノマーは1種のみを用いてもよく、構成するエチレン性不飽和モノマーが異なるマクロモノマーを2種以上併用してもよい。

[0022]

本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂全体に占める、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の分率は、本発明の効果を奏する範囲であれば特に制約はないが、5重量%以上50重量%以下であることが好ましい。二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の分率が5重量%以上50重量%以下の範囲であれば、共重合反応が安定である上に、得られる塩化ビニル系共重合樹脂が粉粒体になり、加工方法の自由度を増すという効果が期待できる。

[0023]

[0024]

本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法については、特に制約はないが、重合制御の簡便性から水性媒体中での共重合が好ましく、そのような重合方法としては、例えば、懸濁重合法、微細懸濁重合法、乳化重合法等の製造方法が挙げられる。中でも、平均粒径が $50\sim300\mu$ mの範囲の塩化ビニル系共重合樹脂を得るために懸濁重合法が好ましい。このような製造方法によれば、該共重合樹脂はラテックス状あるいはスラリー状で得られるが、これを乾燥して粉粒体の共重合樹脂を得る方法としては特に制約はなく、例えば、ラテックスをスプレー乾燥法により乾燥する方法、スラリーを脱水したのち流動乾燥法により乾燥する方法、等が挙げられる。

[0,025]

本発明においては、塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共塩合樹脂を塩化ビニル系樹脂に添加するが、該塩化ビニル系樹脂を構成するモノマーは塩化ビニルモノマーを主成分とするモノマーであり、具体的には、塩化ビニルモノマー単独にまたは塩化ビニルモノマーを50重量%以上、特に70重量%以上含有する、塩化ビニルモノマーを10くは重合後の重合体主鎖に反応性官能基を有しないモノマーと塩化ビニルモノマーとの混合物である。塩化ビニルモノマーと共重合可能なモノマーとしては、例之ば酢酸ビニル、プロビオン酸ビニル等のビニルエステル類;エチレン、プロビレン、イソブチルビニルエーテル等のαーオレフィン類;1ークロロブチレン等のクロル化オレフィン類;(メタ)アクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸エステル類;無水マレイン酸、アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニリデン等が挙げられ、これらは単独で用いることも、2種以上組み合わせて用いることも可能である。

[0026]

本発明で使用される塩化ビニル系樹脂の製造方法については、特に制約はないが、重合制御の簡便性から水性媒体中での重合が好ましく、そのような重合方法としては、例えば、懸濁重合法、微細懸濁重合法、乳化重合法等の製造方法が挙げられる。中でも、射出成形法に通常用いられる塩化ビニル系樹脂と同様に、懸濁重合法により製造されることが好ましい。このような製造方法によれば、該塩化ビニル系樹脂はラテックス状あるいはスラリー状で得られるが、これを乾燥して粉粒体の塩化ビニル系樹脂を得る方法としては特に

制約はなく、例之は、ラテックスをスプレー乾燥法により乾燥する方法、スラリーを脱水 したのち流動乾燥法により乾燥する方法、等か挙げられる。

[0027]

本発明においては、塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂を塩化ビニル系樹脂に添加して用いるが、塩化ビニル系樹脂100重量部を基準とした、塩化ビニル系共重合樹脂中の二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の含量は、本発明の効果を奏する範囲であれば特に制約はないが、0.1重量部以上1量部以下の範囲となるように、該共重合樹脂を活動であることが好ましい。塩化ビニル系樹脂100重量部を基準とした、塩化ビニル系樹脂100重量部を基準とした、塩化ビニル系共重合樹脂中の二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の含量が、0.1重量部以上1重量部以下の範囲であれば、成形加工時の流動性および成形品の強度物性にバランスがとれた素材を提供することができる。

[0028]

ここで、塩化ビニル系樹脂 100 重量部を基準とした、塩化ビニル系共重合樹脂中の二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の含量は、下記計算式(2)により算出される。

[0029]

 $Z = X \times Y \div 1 \ 0 \ 0 \tag{2}$

乙:塩化ビニル系樹脂100重量部を基準とした、塩化ビニル系共重合樹脂中の 二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有 するマクロモノマー成分の含量(重量部)

X:塩化ビニル系共重合樹脂全体に占める、二重結合を含有するエチレン性不飽 和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の分率 (重量%)

Y:塩化ビニル系樹脂100重量部に対する、塩化ビニル系共重合樹脂の添加部数(重量部)

本発明の射出成形品用塩化ビニル系樹脂組成物中には、塩化ビニル系樹脂および塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂を必須成分とし、必要に応じ熱安定剤、滑剤、安定化助剤、加工助剤、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、顔料等を、本発明の目的を損なわない範囲で適宜配合することができ、また可塑剤も、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じ適宜使用することができる。

[0030]

[0031]

また滑剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような滑剤としては、例えばパラフィンワックス系滑剤、ボリオレフィンワックス系滑剤、ステアリン酸系滑剤、アルコール系滑剤、エステル系滑剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良い。

[0032]

さらに安定化助剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを

用いることができる。そのような安定化助剤としては、例えばエポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化テトラヒドロフタレート、エポキシ化ポリブタジエン、燐酸エステル等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良い。

[0033]

また加工助剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような加工助剤としては、例えばアクリル酸ーnーブチル/メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸ー2ーエチルへキシル/メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸ー2ーエチルへキシル/メタクリル酸ーnーブチル共重合体等のアクリル系加工助剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良い。

[0034]

さらに充填剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸リチウム、カオリングレー、石膏、マイカ、タルク、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、硼砂等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良い。

[0035]

また酸化防止剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような酸化防止剤としては、例えばフェノール系抗酸化剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良い。

[0036]

さらに光安定剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような光安定剤としては、例えばサリチル酸エステル系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系等の紫外線吸収剤;ヒンダードアミン系の光安定剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良い。

[0037]

また顔料としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような顔料としては、例えばアゾ系、フタロシアニン系、スレン系、染料レーキ系等の有機顔料;酸化物系、クロム酸モリブデン系、硫化物・セレン化物系、フェロシアン化物系等の無機顔料等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良い。

[0038]

さらに可塑剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような可塑剤としては、例えばジー2ーエチルへキシルフタレート、ジーnーオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤;トリクレジルフォスフェート、トリキシリルホスフェート、トリフェニルフォスフェート等のリン酸エステル系可塑剤;ジー2ーエチルへキシルアジベート、ジー2ーエチルへキシルセバケート等の脂肪酸エステル系可塑剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の日的を損なわない範囲であれば良い。

[0039]

その他、本発明の目的を損なわない範囲の難燃剤、帯電防止剤、強化剤、改質剤等も必要に応じて適宜配合することができ、その使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良い。

[0040]

[0041]

このようにして製造された本発明の射出成形品用塩化ビニル系樹脂組成物は、そのまま射出成形加工に供しても良いし、さらにコニーダー、押出機、ベレタイザー等の混練機および/または混練造粒機等を用いて混練または混練造粒したのち、射出成形加工に供しても良い。

[0 0 4 2]

本発明の射出成形品用塩化ビニル系樹脂組成物は、継手、バルブ、等の製品に成形加工されて用いられる。

【実施例】

[0043]

次に本発明を実施例に基づいて詳細に説明するか、本発明は以下の実施例に限定される ものではない。ここで、特に断りのない限り、実施例中の「部」は「重量部」を、「%」 は「重量%」を意味する。

<二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモ ノマーの製造>

二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモ ノマーの製造は、下記の製造例に示す手順に従って行った。

$[0\ 0\ 4\ 4\]$

(製造例1)

[0045]

反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通したのち、揮発分を減圧留去することにより、片末端Br基ボリ(アクリル酸ーnーブチル)を得た。

[0046]

フラスコに、メタノール(800m1)を仕込み、0℃に冷却した。そこへ、tープトキシカリウム(130g)を数回に分けて加えた。この反応溶液を0℃に保持して、アクリル酸(100g)のメタノール溶液を滴下した。滴下終了後、反応液の温度を0℃から室温に戻したのち、反応液の揮発分を減圧留去することにより、アクリル酸カリウム($CH_2=CHCO_2K$)を得た。

[0047]

還流管付き500mLフラスコに、得られた片末端Br基ポリ(アクリル酸-n-ブチ

ル)(150g)、アクリル酸カリウム(7.45g)、ジメチルアセトアミド(150ml)を仕込み、70℃で3時間加熱攪拌した。反応混合物よりジメチルアセトアミドを留去し、トルエンに溶解させ、活性アルミナカラムを通したのち、トルエンを留去することにより片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸ーnーブチル)マクロモノマーを得た。 <塩化ピニル系モノマーと「重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂の製造>

塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂の製造は、下記の製造例に示す手順に従って行った。

[0048]

(製造例A)マクロモノマー成分の分率が5%である塩化ビニル系共重合樹脂の製造ジャケットおよび攪拌機を備えた内容量25リットルのステンレス鋼製重合反応機を脱気したのち塩化ビニルモノマー95部を仕込み、次いで製造例1の片末端アクリロイルルボリ(アクリル酸ーnープチル)マクロモノマー5部を仕込んだのち、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を30℃まで昇温し、1分間当たり900回転の回転速度で5份間攪拌した。ジャケットに水を通じて重合反応機内温を20℃以下まで冷却したのち、他度約80モル%、平均重合度約200の部分鹼化ポリ酢酸ビニル0.1部、tープチルパーオキシネオデカノエイト0.03部、1,1,3,3ーテトラメチルプチルパーキシネオデカノエート0.03部、1,1,3,3ーテトラメチルプチルパーオキシネオデカノエート0.03部、1,1,3,3ーテトラメチルプチルパーカーンネオデカノエート0.01部を仕込んだのち60℃の温水150部を仕込み、重度57℃で約6時間重合した。重合機内の未反応モノマーを回収したのち重合機を冷却し度57℃で約6時間重合した。重合機内の未反応モノマーを回収したのち重合機を冷却し、スラリーを払い出した。得られたスラリーを脱水して熱風乾燥機にて55℃で24時間、塩化ビニル/ボリ(アクリル酸ーnープチル)グラフト共重合樹脂Aを白色粉末として得た。

[0049]

(製造例B)マクロモノマー成分の分率が20%である塩化ビニル系共重合樹脂の製造ジャケットおよび攪拌機を備えた内容量25リットルのステンレス鋼製重合反応機を脱気したのち塩化ビニルモノマー80部を仕込み、次いで製造例1の片末端アクリロイルルボリ(アクリル酸ーnーブチル)マクロモノマー20部を仕込んだのち、ジャケットに水を通じて重合反応機内温を30℃まで昇温し、1分間当たり900回転返したで30分間攪拌した。ジャケットに水を通じて重合反応機内温を20℃以下まで冷却した。飲化度約80モル%、平均重合度約200の部分酸化ポリ酢酸ビニル0・1部で大力がある度約200の部分酸化ポリ酢酸ビニルの・1部で大力があるでは、1、3、3ーテトラメチルがチルバーオキシネオデカノエイト0・03部、1、1、3、3ーテトラメチルがチーオキシネオデカノエート0・01部を仕込んだのち60℃の温水150部を仕込みたのち60℃の温水150部を仕込みたのち60℃の場下を回収したのち重合とで20元間を保し、塩化ビニル/ポリ(アクリル酸ーnーブチル)グラフト共重合樹脂Bを白色粉末として得た。

[0050]

(製造例C)マクロモノマー成分の分率が50%である塩化ビニル系共重合樹脂の製造シャケットおよび攪拌機を備えた内容量25リットルのステンレス鋼製重合反応機機にある量にである塩化ビニル系共重合樹脂の製造気したのち塩化ビニルモノマー50部を仕込み、次いで製造例1の片末端アクリロトボリ(アクリル酸ーロープチル)マクロモノマー50部を仕込んだのち、ジャケットに水を通じて重合反応機内温を200回転の回転速度のの分間攪拌した。ジャケットに水を通じて重合反応機内温を200以下まで冷却した。ないのの部分齢化ボリ酢酸ビニルの・1部プチルのち、はでクリルが一オキシネオデカノエイトの・03部、1・3・3ーテトラメチルバーオキシネオデカノエイトの・03部、1・1・3・3ーテトラメチルバーオキシネオデカノエイトの・03部、1・50部を仕込んだのち60℃の温水150部を仕込み、重合温度57℃で約6時間重合した。重合機内の未反応モノマーを回収したのち重合にで21時間乾燥し、塩化ビニル/ボリ(アクリル酸ーロープチル)グラフト共重合樹脂Cを白色

粉末として得た。

[0051]

(実施例1)

一般用ボリ塩化ビニル樹脂(カネビニールS1007:鐘淵化学工業(株)製、塩化ビニル単独重合樹脂、K値57)100部に対し、有機錫系安定剤(TVS#8831:日東化成(株)製、ジオクチル錫メルカプト)2.0部、酸化ボリエチレン系滑剤(ACPE629A:アライドケミカル(株)製)0.2部、二塩基酸エステル系滑剤(Loxiの1 G-60:コグニスジャパン(株)製)0.5部を、ヘンシェルミキサーを用いて樹脂温度が110℃になるまで混合し、その後50℃以下まで冷却したものに、製造側Aで得た塩化ビニル/ボリ(アクリル酸ーnープチル)グラフト共重合樹脂Aを、ボリ塩化ビニル樹脂100部当たり2部配合して塩化ビニル系樹脂組成物を得た。該組成物を単軸間出機(田辺プラスチックス機会(株)製VS50m/m押出機FH50-239)に供給し、吐出ストランドをベレタイザー(いすず化工機(株)製プラスチックス用加工機械SCF-100)にてベレット化した。該ベレットを射出成形機(FANUC社製 AUTOSHOT T Series 75D)に供給してスパイラルフローを評価した。スパイラルフロー長さが長いほど成形加工時の流動性が良好である。

[0052]

次いで同射出成形機にて耐衝撃性評価用短冊および引張試験用ダンベルを成形し、評価に供した。耐衝撃性の評価に当たっては、JIS K7110に規定のアイゾット衝撃強さ試験方法に準じ、タイプ1の試験片に切削加工でタイプAのノッチを付けた試験片を、室温23℃および相対湿度50%の恒温恒湿室中に48時間静置したものを用いて、23℃におけるアイゾット衝撃強さ(以下Izod衝撃強さと記す。単位はk J/m^2 。)を求めて評価した。引張強度の評価に当たっては、JIS K7162に規定の引張試験方法に準じ、1A型試験片を室温23℃および相対湿度50%の恒温恒湿室中に48時間静置したものを用いて、試験速度10mm/minで23℃における抗張力(以下σyと記す。単位はMPa。)を求めて評価した。結果を表1に示す。

[0053]

なお、ペレット化、スパイラルフロー評価、短冊およびダンペル成形、の各条件は以下 の通りに設定した。

<ペレット 化条件>

スクリュー回転数 : 30 r p m

シリンダー温度

> y > y > y - 1 : 150℃ > y > y > y - 2 : 170℃ > y > y > y - 3 : 180℃

注:シリンダー番号は、原料供給側(ホッパー側)から押出方向に向かって、即ち スクリュー先端に向かって、1、2、3の順で番号を付した。

[0054]

ヘッド温度

 ダイ1
 : 190℃

 ダイ2
 : 190℃

注:ダイ番号は、スクリュー先端から押出方向に向かって1、2の順で番号を付した。 <スパイラルフロー評価>

射出ユニット温度

2=y+1 : 170℃ 2=y+2 : 180℃ 2=y+3 : 190℃

注:ユニット番号は、原料供給側(ホッパー側)から押出方向に向かって、即ちスクリュー先端に向かって、1、2、3の順で番号を付した。

[0055]

ノズル温度 : 190℃金型温度 : 40℃

射出速度 : 50mm/s

保圧 : 1300kg/cm²

 保圧保持時間
 : 3 s e c

 射出・保圧切替位置:
 2 m m

最大射出圧力 : 1300kg/cm²

最人射出時間 : 3 s e c 最大保圧速度 : 5 m m / s

背圧 : l00kg/cm²

 スクリュー回転数
 : 50 r p m

 冷却時間
 : 20 s e c

<短冊およびダンベル成形>

射出ユニット温度

注:ユニット番号は、原料供給側(ホッパー側)から押出方向に向かって、即ち スクリュー先端に向かって、1、2、3の順で番号を付した。

[0056]

 ノズル温度
 : 190℃

 金型温度
 : 40℃

射出速度 : 20mm/s

保圧 : 800kg/cm²

最大射出圧力 : 1500kg/cm²

 最大射出時間
 : 5 s e c

 最大保圧速度
 : 5 m m / s

背圧 : 100kg/cm²

 スクリュー回転数
 : 50rpm

 冷却時間
 : 20sec

なお、該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸ーnープチル)マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。

[0057]

(実施例2)

実施例 1 において、製造例 A で得た塩化ビニル/ボリ(アクリル酸ー n ーブチル)グラフト共重合樹脂 A の代わりに、製造例 B で得た塩化ビニル/ボリ(アクリル酸ー n ーブチル)グラフト共重合樹脂 B を、ボリ塩化ビニル樹脂 100部当たり0.5部配合すること以外は、実施例 1 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例 1 と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、 I z o d 衝撃強さおよび σ y を評価した。結果を表 1 に示す。

[0058]

なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂 1 0 0 部を基準としたポリ(アクリル酸ーnーブチル)マクロモノマー成分の含量が 0 . 1 部のものである。

[0059]

(実施例3)

実施例2において、塩化ビニル/ボリ(アクリル酸ーn ープチル)グラフト共重合樹脂 Bを、ボリ塩化ビニル樹脂 L O O 部当たり 5 部配合すること以外は、実施例 2 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例 2 と同様の方法を用いて、スパイラル フロー長さ、ΙΖΟ d衝撃強さおよびσyを評価した。結果を表1に示す。

[0060]

なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸ーnーブ チル)マクロモノマー成分の含量が1部のものである。

[0061]

(実施例4)

実施例1において、製造例Aで得た塩化ビニル/ボリ(アクリル酸ーnープチル)グラフト共重合樹脂Aの代わりに、製造例Cで得た塩化ビニル/ボリ(アクリル酸ーnープチル)グラフト共重合樹脂Cを、ボリ塩化ビニル樹脂100部当たり0.2部配合すること以外は、実施例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例1と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、1zod衝撃強さおよびσyを評価した。結果を表1に示す。

[0062]

なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂 100部を基準としたポリ(アクリル酸ーnーブチル)マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。

[0063]

(実施例5)

実施例4において、塩化ビニル/ボリ(アクリル酸ーnーブチル)グラフト共重合樹脂 Cを、ボリ塩化ビニル樹脂100部当たり2部配合すること以外は、実施例4と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例4と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、1zod衝撃強さおよびσyを評価した。結果を表1に示す。

[0064]

なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸一nーブ チル)マクロモノマー成分の含量が1部のものである。

[0065]

(比較例1)

[0066]

(比較例2)

比較例1において、さらに衝撃強化剤(メタブレンC-323A:三菱レイヨン(株)製、MBS樹脂)を3部配合すること以外は比較例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を比較例1と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、Izod衝撃強さおよびσyを評価した。結果を表1に示す。スパイラルフロー長さおよびσyの値がいずれも全ての実施例より低く、向上効果は不充分である。

[0067]

(比較例3)

比較例 2 において、衝撃強化剤の代わりに C P E ((株)ダイソー製、ダイソラック H -1 3 5)を 3 部配合すること以外は比較例 2 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を比較例 2 と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、1 z o d 衝撃強さおよび σ y を評価した。結果を表 1 に示す。スパイラルフロー長さおよび σ y の値がいずれも全ての実施例より低く、向上効果は不充分である。

[0068]

(比較例4)

比較例2において、衝撃強化剤の代わりに可塑剤としてジー2ーエチルヘキシルフタレート(製品名DOP、(株)ジェイ・プラス製、以下DOPと略す)を5部配合すること以外は比較例2と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を比較例2と同様の

方法を用いて、スパイラルフロー長さ、 I z o d衝撃強さおよび σ y を評価した。結果を表 l に示す。 I z o d衝撃強さおよび σ y の値かいずれも全ての実施例より低く、向上効果は不充分である。

[0069]

(比較例5)

比較例 2において、衝撃強化剤の代わりにメタクリル酸メチル系加工助剤(メタブレン P-551A: 三菱レイヨン(株)製)を1部配合すること以外は比較例 2 と同様にして 塩化ピニル系樹脂組成物を得、該組成物を比較例 2 と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、1 z o d 衝撃強さおよび σ y を評価した。結果を表1 に示す。スパイラルフロー長さおよび σ y o 値がいずれも全ての実施例より低く、向上効果は不充分である。

[0070]

(比較例6)

実施例 1において、製造例Aで得た塩化ビニル/ボリ(アクリル酸-nーブチル)グラフト共重合樹脂Aを、ボリ塩化ビニル樹脂100部当たり1部配合すること以外は、実施例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例1と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、1zod衝撃強さおよび σ yを評価した。結果を表1に示す。スパイラルフロー長さ、1zod衝撃強さおよび σ yの値がいずれも全ての実施例より低く、比較例1とほぼ同等であり、向1効果は不允分である。

[0071]

なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸ーnーブ チル)マクロモノマー成分の含量が0.05部のものである。

[0072]

(比較例7)

実施例4において、製造例Cで得た塩化ビニル/ボリ(アクリル酸ーnーブチル)グラフト共重合樹脂Cを、ボリ塩化ビニル樹脂100部当たり1.5部配合すること以外は、実施例4と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例4と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、Izod衝撃強さおよび σy を評価した。結果を表1に示す。Izod衝撃強さおよび σy の値がいずれも全ての実施例より低く、向上効果は不充分である。

[0073]

なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂 1 0 0 部を基準としたポリ(アクリル酸ーnーブチル)マクロモノマー成分の含量が 1 . 5 部のものである。

[0074]

*1) 塩化ビニルノポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂を、ポリ塩化ビニル樹脂に添加して用いた場合に、下記式により算出される値 $2 = X \times Y \div 100$

7:塩化ビニル系樹脂100重量舵を基準とした、マクロモノマー成分の含量(重量部)

X:塩化ビニル系共重合樹脂全体に占めるマクロモノマー成分の分率(重量%)

Y:塩化ビニル系鐵脂:00重量部に対する、塩化ビニル系共重合樹脂の添加部数(重量部)

*2)加工助剤:メタクリル酸メチル米加工助剤